

Plastic lenses having high-refractive index and process for the preparation thereof

Patent Number: ☒ EP0329388, A3, B1
Publication date: 1989-08-23
Inventor(s): NAGATA TERUYUKI; OKAZAKI KOJU; MIURA TOHRU; KAJIMOTO NOBUYUKI; KANEMURA YOSHINOBU; SASAGAWA KATSUYOSHI
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)
Requested Patent: ☒ JP1302202
Application Number: EP19890301398 19890215
Priority Number (s): JP19880032840 19880217; JP19880032841 19880217; JP19880037524 19880222
IPC Classification: B29C33/60; C08G18/38
EC Classification: B29C33/60, C08G18/38H9, C08G18/38H30, C08K5/098, C08K5/19, C08K5/521, C08L75/04, G02B1/04B
Equivalents: AU2998489, AU605019, BR8900712, CA1320806, DE68919095D, DE68919095T, JP2725707B2
Cited patent(s): EP0271839; EP0235743

Abstract

The present invention relates to a process for preparing plastic lenses having a high-refractive index comprising forming a mixture containing one or more of polyisocyanate compounds; one or more active hydrogen compounds selected from the group consisting of a polyol compound having no sulfur atom, a polyol compound having at least one sulfur atom, and a polythiol compound having at least one sulfur atom in addition to the sulfur atom contained in mercapto group and at least one internal releasing agent and then casting and polymerizing the mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平1-302202

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)12月6日

G 02 B 1/04

B 29 C 39/02

C 08 G 18/38

NDQ

7102-2H

V-7722-4F

7602-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑥ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ及びその製造方法

① 特 願 平1-32637

② 出 願 平1(1989)2月14日

優先権主張 ③ 昭63(1988)2月17日 ④ 日本(JP) ⑤ 特願 昭63-32840

③ 昭63(1988)2月17日 ④ 日本(JP) ⑤ 特願 昭63-32841

③ 昭63(1988)2月22日 ④ 日本(JP) ⑤ 特願 昭63-37524

⑦ 発 明 者 永 田 輝 幸 福岡県大牟田市白金町154番地

⑦ 発 明 者 岡 崎 光 樹 福岡県大牟田市山下町35番地

⑦ 発 明 者 三 浦 徹 神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町1612

⑦ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地

⑦ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地

⑦ 発 明 者 梶 本 延 之 神奈川県横浜市磯子区汐見台1丁目4番地

⑦ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 1種または2種以上のポリイソシアネートと、ポリオールおよびメルカプト基以外に少なくとも1個の硫黄原子を含有するポリチオールよりなる群から選ばれる1種または2種以上の活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。

2) 請求項1記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

3) ポリオールが硫黄原子を含有するポリオールである請求項1記載の製造方法。

4) 請求項3記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高屈折率プラスチックレンズおよびそ

の製造方法に関し、特にポリイソシアネートと、硫黄原子を含有しないポリオール、硫黄原子を含有するポリオール、メルカプト基以外に少なくとも1個の硫黄原子を含有するポリチオールよりなる群より選ばれる活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とする高屈折率プラスチックレンズの製造方法、および該製造方法によって得られるレンズに関する。(従来の技術)

レンズ用素材として、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以後、DACと略す)、PMA、ポリカーボネート等が使用されている。これらの素材の成型時に離型性向上のために内部離型剤を使用する例として、DACにリン酸ブチルを添加する方法が知られているが、通常はその必要性が少なく、また成型品の外観を損なうため、積極的には内部離型剤は使用されていない(英馬清一、ポリマーダイジェスト、3,39(1984)等)。

一方、ポリウレタン、チオカルバミン酸S-アキルエステル系レンズの成型時は、重合後のレ

ンズとモールドとの離型は困難である。このため本発明者等は、その離型性改良法として、外部離型剤を用いる方法（特開昭62-267316等）やポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法（特開昭62-236818）を先に提案した。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、前述の方法では、これらの樹脂のレンズを注型重合するに際して、離型の改良法としてはまだ不十分である。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが濁るなどの問題があり、さらにモールドを繰り返し使用するに際し、その部度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち、極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため、成型したレンズの表面の面精度が悪く、高

度の面精度を要求される分野では使用が難しいことが分かった。

（課題を解決する為の手段）

本発明者等は、予めモノマー混合物に内部離型剤を添加しておくことにより、一般に使用されるガラスモールドを使用して、モールド表面の特別な離型処理を施すことなく、高度な面精度と、優れた光学物性を有するプラスチックレンズを工業的にも極めて効率よく製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ポリイソシアネートと、硫黄原子を含有しないポリオール、硫黄原子を含有するポリオール、メルカプト基以外に少なくとも1個の硫黄原子を含有するポリチオールよりなる群より選ばれた活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とする高屈折率プラスチックレンズの製造方法、および該製造方法によって得られるレンズに関する。

本発明において使用する内部離型剤は、例えばフッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオ

ン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リン酸エステル、流動パラフィン、ワックス、高級脂肪酸およびその金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ビスアミド類、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられる。これらのうちモノマーの組合わせ、重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ばれる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、また二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において内部離型剤として用いるフッ素ノニオン界面活性剤およびシリコン系ノニオン界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基またはジメチルポリシロキサン基を有しかつヒドロキシアルキル基やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のフッ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダインDS-401（ダイキン工業株式会社製）、ユニダインDS-403（ダイキン工業株式会社製）、エフトップEF122A（新秋田化成株式会社製）、エフトップEF126（新秋田化成株式会

社製）、エフトップEF301（新秋田化成株式会社製）があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウ社の試作品であるQ2-120Aがある。

また、本発明において内部離型剤として用いるアルキル第4級アンモニウム塩は通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、燐酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せば、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルステアシルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリエチルデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシルデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明において内部離型剤として用いる酸性燐酸エステルとしてはイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホ

スヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノールアシッド)ホスヘートなどが挙げられる。

また、本発明において内部離型剤として用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸、リシノレイン酸等の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、パルミチン酸銅などが挙げられる。

ノナメチレンジイソシアネート、2,2'-ジメチルペンタレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス(イソシアネートエチル)カーボネート、ビス(イソシアネートエチル)エーテル、1,4-ブチレンジグリコールジプロピルエーテル- α , α' -ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、2-イソシアネートプロピル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、キシレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートエ

また本発明において内部離型剤として用いる高級脂肪酸エステルは、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレンジグリコール、ジヒドロキシプロパン、ジヒドロキシブタン、ネオペンチルグリコール、ジヒドロキシヘキサン等のアルコールとのエステルである。

該内部離型剤の使用量は単独または二種以上の混合物として、モノマー混合物の合計重量に対して通常 0.1~10,000ppm の範囲であり、好ましくは 1~5,000ppm の範囲である。

添加量が 0.1ppm 未満であると、離型能が悪化し、10,000ppm を越えるとレンズに曇りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

本発明に於いて原料として用いる、ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、

デカメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、 α , α' , α'' , α''' -テトラメチルキシレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアネート、2,6-ジ(イソシアネートメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネート-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ〔2,2,1〕-ヘプタン、2-イソシアネ

ートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)
 -6-イソシアネートメチル-ビスクロ(2,2,1)
 -ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-
 (3-イソシアネートプロピル)-5-イソシア
 ネートメチル-ビスクロ(2,2,1)-ヘプタン、
 2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシア
 ネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-
 ビスクロ(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネ
 ートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)
 -5-(2-イソシアネートエチル)-ビスクロ
 -(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメ
 チル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-
 -(2-イソシアネートエチル)-ビスクロ
 (2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチ
 ル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-
 (2-イソシアネートエチル)-ビスクロ
 (2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチ
 ル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-
 (2-イソシアネートエチル)-ビスクロ
 (2,2,1)-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアネ

4',6'-ペンタイソシアネート、フェニルイソシ
 アネートメチルイソシアネート、フェニルイソシ
 アネートエチルイソシアネート、テトラヒドロナ
 フタレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼ
 ンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメ
 タン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエー
 テルジイソシアネート、エチレングリコールジフ
 ェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピ
 レングリコールジフェニルエーテルジイソシアネ
 ート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチ
 レングリコールジフェニルエーテルジイソシアネ
 ート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバ
 ザールジイソシアネート、エチルカルバザールジ
 イソシアネート、ジクロロカルバザールジイソシ
 アネート等の芳香族ポリイソシアネートが挙げら
 れる。

更にこれらにポリイソシアネートの塩素置換体
 臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、
 アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコ
 ールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド

ート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジ
 イソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネ
 ート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、
 ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチル
 フェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフ
 ェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼン
 トリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネ
 ート、ナフタリンジイソシアネート、メチルナフタ
 レンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネ
 ート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェ
 ニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジ
 フェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビベ
 ンジル-4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソシ
 アネートフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシ
 ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェ
 ニルメタントリイソシアネート、ポリメリック
 MDI、ナフタリントリイソシアネート、ジフェ
 ニルメタン2,4,4'-トリイソシアネート、3-メ
 チルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネ
 ート、4-メチル-ジフェニルメタン-3,5,2',

変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイ
 マー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使
 用できる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また2
 種以上を混合して用いてもよい。

本発明において、原料として用いる活性水素化
 合物としては、硫黄原子を含有しないポリオール、
 硫黄原子を含有するポリオール、メルカプト基以
 外に少なくとも1個の硫黄原子を含有するポリチ
 オールからなる群より選ばれる活性水素化合物で
 ある。

硫黄原子を含有しないポリオールとしては、例
 えば、エチレングリコール、ジエチレングリコー
 ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコ
 ール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコ
 ール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリ
 メチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-
 メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジ
 ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリト
 ール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトー

ル、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ(5,2,1,0^{2,4})デカンジメタノール、ビスシクロ(4,3,0)ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ(5,3,1,1)ドデカンジオール、ビスシクロ(4,3,0)ノナンジメタノール、トリシクロ(5,3,1,1)ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ(5,3,1,1)ドデカノール、スピロ(3,4)オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1,1'-ビスシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、

ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ビロガロール、(ヒドロキシナフチル)ビロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブロモネオペンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸等の有機多塩基酸と、前記ポリオールとの縮合反応生成

物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキシドや、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドとの付加反応生成物等が挙げられる。

更にはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

また硫黄原子を含有するポリオールとしては、例えば、ビス(4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)スルフィド、ビス(2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル)スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス

(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアソ-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)-シクロヘキサン等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

本発明に於いて原料として用いるメルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含有するポリチオールとしては、例えば、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカ

ブトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカ
ブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メ
ルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス
(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリ
リス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3
-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,
2,4-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、
1,3,5-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼ
ン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチルチ
オ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブ
トメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス
(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テ
トラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,
2,3,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベ
ンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチ
ルチオ)ベンゼン等およびこれらの核アルキル化
物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメ
チル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)ス
ルフィド、ビス(メルカブトプロビル)スルフィ
ド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス

(2-メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-
メルカブトプロビルチオ)メタン、1,2-ビス(メ
ルカブトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-
メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-
メルカブトプロビルチオ)エタン、1,3-ビス
(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス
(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,3-
ビス(3-メルカブトプロビルチオ)プロパン、
1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパ
ン、1,2,3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)
プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカブトプロ
ビルチオ)プロパン、テトラキス(メルカブトメ
チルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メル
カブトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-
メルカブトプロビルチオメチル)メタン、ビス
(2,3-ジメルカブトプロビル)スルフィド、
2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、ビス(メル
カブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブ
トエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロ
ビル)ジスルフィド等およびこれらのチオグリコ

ール酸およびメルカブトプロピオン酸のエステル、
ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカ
ブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィド
ビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロ
キシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセ
テート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-
メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロ
ビルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート
)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メ
ルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジ
スルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、
ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカ
ブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスル
フィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒド
ロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカブト
プロピオネート)、ヒドロキシプロビルジスルフ
ィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロ
キシプロビルジスルフィドビス(3-メルカブト
プロピオネート)、2-メルカブトエチルエーテ
ルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカ

ブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオ
ネート、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-
メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-
ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、
チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチル
エステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メル
カブトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸
ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオ
ジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエス
テル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカ
ブトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸
ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジ
グリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビル
エステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジ
メルカブトプロビルエステル)、ジチオグリコ
ール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステ
ル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカ
ブトプロビルエステル)等のビス(2-メルカブ
トエチル)スルフィドを除く脂肪族ポリチオール、
3,4-チオフェンジチオール、ビスムチオール、

2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等の複素置換化合物が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらの活性水素化合物はそれぞれ単独で用いることも、また2種以上を混合して用いてもよい。

これらのポリイソシアネートと、活性水素化合物との使用割合は、それぞれの官能基のモル比に対して、通常は、0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズはウレタン樹脂、またはチオカルバミン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とヒドロキシ基によるウレタン結合、またはイソシアネート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によってはこれらの結合以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、ビュレット結合等を含有しても勿論、差し支えない。

例えば、ウレタン結合、あるいはチオカルバミ

トと活性水素化合物と、内部離型剤とを混合し、モールド中に注入し重合させる。

重合温度および時間はモノマーの種類離型剤等の添加剤によっても違うが、通常-50℃~200℃、0.5~72時間である。

また重合したレンズは必要に応じアニールを行ってもよい。

〔発明の効果〕

このようにして得られる本発明のプラスチックレンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズとして使用するのに好適である。

また本発明のプラスチックレンズは必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

〔実施例及び比較例〕

ン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビュレット結合を利用することもできる。このようにイソシアネート化合物と反応するヒドロキシ化合物、あるいはメルカプト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタン、チオカルバミン酸S-アルキルエステルの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のプラスチックレンズは、通常、注型重合より得られる。具体的には、ポリイソシアネー

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、離型性、外観は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッペ数：ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

離型性：重合終了後、レンズとモールドの間にテフロン製くさびを打込み、全く抵抗なく離型したものを(O)、全部あるいは一部離型しなかったものを(X)とした。

外 観：目視により観察した。

実施例1

ヘキサメチレンジイソシアネート50g(0.30モル)と、1,4-ブタンジオール27g(0.30モル)と、ドデカノールアシッドホスフェート0.08gとを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド中に注入し、室温から120℃まで28時間で徐々に昇温し加熱硬化させた。重合後、レンズは容易に離型し、得られたレンズは面精度良好で無色透明で屈折率 $n_D^{20}=1.50$ 、アッペ数 $V_D^{20}=55$ で

あった。

実施例 2 ～ 32

実施例 1 と同様にして表 1 の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表 1 に示した。

(以下余白)

表 1

実施例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部離型剤	離型性	外観	屈折率	アッペ数
2	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 0.30モル	1,4-ブタンジオール 0.30モル	ユニダインODS-401 200ppm	○	面精度良好 無色透明	1.52	51
3	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.30モル	トリメチロールプロパン 0.20モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.51	54
4	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 0.60モル	ビスフェノールA 0.30モル トリメチロールプロパン 0.20モル	ジイソプロピルアシッド ホスフェート 1000ppm	○	↑	1.54	42
5	m-キシリレンジイソシアネート 0.60モル	1,4-シクロヘキサジメタノール 0.15モル トリメチロールプロパン 0.10モル	エフトップEF301 150ppm	○	↑	1.57	36
6	イソホロンジイソシアネート 0.60モル	ビスフェノールA 0.30モル トリメチロールプロパン 0.20モル	オクチルアシッドホスフェート 500ppm	○	↑	1.54	44
7	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 0.60モル	1,4-シクロヘキサジメタノール 0.30モル トリメチロールプロパン 0.20モル	オクチルアシッドホスフェート 800ppm	○	↑	1.53	50
8	トリレンジイソシアネート 0.60モル	1,4-シクロヘキサジメタノール 0.30モル トリメチロールプロパン 0.20モル	↑	○	↑	1.58	35
9	m-キシリレンジイソシアネート 0.20モル	テトラブROMビスフェノールA 0.10モル トリメチロールプロパン 0.06モル	ユニダインDS-401 250ppm	○	↑	1.60	33

表 1 つづき

実施例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部離型剤	離型性	外観	屈折率	アッベ数
10	m-キシリレンジイソシアネート 0.05モル	2-ヒドロキシエチルスルフィド 0.05モル	ユニダインDS-401 1000ppm	○	面精度良好 無色透明	1.59	38
11	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.08モル	テトラキス(4-ヒドロキシ2-チアブチル)メタン 0.04モル	ユニダインODS-401 200ppm	○	↑	1.56	45
12	m-キシリレンジイソシアネート 0.08モル	↑	ジイソプロピルアシッド ホスフェート 500ppm	○	↑	1.61	37
13	リジントリイソシアネート 0.04モル	↑ 0.03モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 1000ppm	○	↑	1.57	44
14	m-キシリレンジイソシアネート 0.08モル	1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチル メルカプト)エタン 0.08モル	トリデカノールアシッド ホスフェート 1000ppm	○	↑	1.60	38
15	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.08モル	2-ヒドロキシエチルスルフィド 0.08モル	エフトップEF-122A 150ppm	○	↑	1.56	44
16	テトラクロルキシリレンジイソシアネート 0.08モル	↑	ジイソプロピルアシッド ホスフェート 800ppm	○	↑	1.61	37
17	m-キシリレンジイソシアネート 0.08モル	ビス(4-(ヒドロキシエトキシ) フェニル)スルフィド 0.08モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 200ppm	○	↑	1.61	34

表 1 つづき

実施例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部離型剤	離型性	外観	屈折率	アッベ数
18	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 0.09モル	ビス(4-(ヒドロキシプロポキシ)フェ ニル)スルフィド 0.03モル ビス(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキ シ)フェニル)スルフィド 0.03モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 200ppm	○	面精度良好 無色透明	1.62	31
19	m-キシリレンジイソシアネート 0.10モル	テトラキス(2-メルカプトエチルチオ メチル)メタン 0.05モル	イソプロピルアシッドホス フェート 1000ppm	○	↑	1.66	33
20	m-キシリレンジイソシアネート 0.10モル	ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メ ルカプトアセテート) 0.10モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 150ppm	○	↑	1.60	38
21	↑	1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エ タン 0.10モル	トリデカノールアシッドホス フェート 500ppm	○	↑	1.64	36
22	↑	↑	トリオクチルメチルアンモニウ ムクロライド 500ppm	○	↑	↑	↑
23	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.10モル	テトラキス(2-メルカプトエチルチオメ チル)メタン 0.05モル	ユニダインDS-401 (ダイキン) 250ppm	○	↑	1.62	42
24	イソホロンジイソシアネート 0.10モル	↑	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.60	40
25	テトラクロルキシリレンジイソシアネート 0.10モル	↑	エフトップEF-126 500ppm	○	↑	1.68	33

表 1 つぎ

実施例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部離型剤	離型性	外観	屈折率	アッベ数
26	テトラクロロキシリレンジイソシアネート 0.10モル	ジチオグリコール酸ビス(2-メルカプト ブチルエステル) 0.10モル	イソプロピルアシッドホス フェート 800ppm	○	面精度良好 無色透明	1.66	33
27	トリレンジイソシアネート 0.10モル	テトラキス(2-メルカプトエチルチオ メチル)メタン 0.05	↑	○	↑	1.68	30
28	m-キシリレンジイソシアネート 0.10モル	1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エ タン 0.02モル テトラキス(2-メルカプトエチルチオメ チル)メタン 0.04モル	↑ 500ppm	○	↑	1.65	35
29	↑	トリメチロールプロパン 0.04モル 2-ヒドロキシエチルスルフィド 0.04モル	ユニダインDS-401 1000ppm	○	↑	1.56	38
30	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.10モル	トリメチロールプロパン 0.04モル 1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エ タン 0.04モル	エフトップEF-122A 200ppm	○	↑	1.57	42
31	↑	2-ヒドロキシエチルスルフィド 0.05モル 1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エ タン 0.05モル	ジイソプロピルアシッド ホスフェート 500ppm	○	↑	1.56	41
32	m-キシリレンジイソシアネート 0.08モル トリレンジイソシアネート 0.02モル	テトラキス(2-メルカプトエチルチオメ チル)メタン 0.05モル	イソプロピルアシッド ホスフェート 800ppm	○	↑	1.65	34

比較例 1～24

以下のモールド処理以外は実施例 1 と同様に
表 2 の組成でレンズ化を行った。その結果を表 2
に示した。

①処理なし；ガラスモールド使用、離型剤未使
用

②外部離型処理；ガラスモールドの内面を東芝
芝シリコン社製外部離型剤 YSR-6209
で塗布、焼付処理した。

③外部離型処理再使用；外部離型処理して、重
合に一度使用した後、処理せずそのまま使
用

④PPモールド使用；ポリプロピレンを射出成
型によりモールドを作成し、ガラスモール
ドの代わりに使用した。

(以下余白)

表 2

比較例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
1	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.30モル	1,4-ブタンジオール 0.30モル	処理なし	×	—	—	—
2	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.50	55
3	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例2使用品)	×	—	—	—
4	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.50	55
5	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 0.30モル	↑	処理なし	×	—	—	—
6	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.52	51
7	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例6使用品)	×	—	—	—
8	↑	1,4-シクロヘキサジメタノール 0.15モル トリメチロールプロパン 0.10モル	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.53	50

表 2 つき

比較例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
9	m-キシリレンジイソシアネート 0.05モル	2-ヒドロキシエチルスルフィド 0.05モル	処理なし	×	—	—	—
10	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.59	38
11	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例10使用品)	×	—	—	—
12	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.59	38
13	リジントリイソシアネート 0.04モル	テトラキス(4-ヒドロキシ2-チアブチル)メタン 0.03モル	処理なし	×	—	—	—
14	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.57	44
15	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例14使用品)	×	—	—	—
16	m-キシリレンジイソシアネート 0.06モル	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.61	37

表2つぎ

比較例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
17	m-キシリレンジイソシアネート 0.10モル	テトラキス(2-メルカプトエチルチオメ チル)メタン 0.05モル	処理なし	×	—	—	—
18	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.66	33
19	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例18使用品)	×	—	—	—
20	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.66	33
21	ヘキサメチレンジイソシアネート 0.10モル	↑	処理なし	×	—	—	—
22	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.62	42
23	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例22使用品)	×	—	—	—
24	テトラクロロm-キシリレンジイソシアネ ート 0.10モル	ジチオグリコール酸ビス(2-メルカプト エチルエステル) 0.10モル	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.66	33

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 08 G 75/00
// B 29 K 75:00
105:32
B 29 L 11:00

識別記号

NFZ

庁内整理番号

8830-4J

4F